

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-209006

(43)Date of publication of application : 20.08.1993

(51)Int.Cl. C08F 2/18
C08F 2/44
C08F289/00
C09D 4/02
C09J 4/02

(21)Application number : 03-106334

(71)Applicant : TOYO KASEI KOGYO KK

(22)Date of filing : 27.03.1991

(72)Inventor : ASHIHARA TERUAKI
TONE SHINGO
SAITO TOSHIMITSU
ODA RYOZO

(54) PRODUCTION OF RESIN COMPOSITION EMULSION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a stable aqueous emulsion of a (meth)acrylic-modified chlorinated polyolefin which contains no solvent and does not cause environmental pollution by polymerizing a solution of a chlorinated polyolefin, a (meth)acrylic monomer and a (meth)acrylic oligomer in an aqueous medium.

CONSTITUTION: The objective process comprises polymerizing a solution of a chlorinated polyolefin containing chlorine in an amount of 5-70wt.%, one or more (meth)acrylic monomers capable of dissolving the chlorinated polyolefin and a (meth)acrylic oligomer in an aqueous medium in the presence or absence of a catalyst and a chain transfer controlling agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.01.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2727032

[Date of registration] 12.12.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-209006

(43) 公開日 平成5年(1993)8月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/18	M B G	7442-4 J		
2/44	M C S	7442-4 J		
289/00	M Q Z	7142-4 J		
C 0 9 D 4/02	P D Q	7921-4 J		
C 0 9 J 4/02	J B N	7921-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全13頁)

(21) 出願番号 特願平3-106334

(22) 出願日 平成3年(1991)3月27日

(71) 出願人 000222554

東洋化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 芦原 照明

兵庫県高砂市曾根町2900番 東洋化成工業
株式会社化成成品研究所内

(72) 発明者 刀根 伸吾

兵庫県高砂市曾根町2900番 東洋化成工業
株式会社化成成品研究所内

(72) 発明者 斎藤 年光

兵庫県高砂市曾根町2900番 東洋化成工業
株式会社化成成品研究所内

(74) 代理人 弁理士 水田 一孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物エマルションの製造法

(57) 【要約】

〔目的〕 無溶剤、脱公害化された安定な変性塩素化ポリオレフィン系水性エマルションの製造法を目的とする。

〔構成〕 (メタ) アクリル系モノマー類中に塩素化ポリオレフィン類及び(メタ) アクリル系オリゴマー類を溶解せしめ、触媒及び連鎖移動調節剤の存在下又は不存在下に水媒体中に均一に分散させ、懸濁重合せしめることによって得られる(メタ) アクリル変性塩素化ポリオレフィン水性エマルションの製造法。

〔効果〕 製造されたポリオレフィン水性エマルションは室温で3ヶ月間以上の安定性があり、使用して無公害のワンコート塗膜又はプライマー塗膜を与え、かつ得られた塗膜は優れた接着性、耐溶剤性、耐候性などの良好な物性を呈する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩素含有量が5～70重量%の範囲に塩素化された塩素化ポリオレフィン類（A）と（A）を溶解することの可能なアクリル系又はメタクリル系〔以下（メタ）アクリル系と略称〕モノマー類（B）の一種又は二種以上の混合物及び（メタ）アクリル系オリゴマー類（C）からなる溶液を、触媒及び連鎖移動調節剤の存在下又は不存在下で、水媒体中で重合せしめることを特徴とする（メタ）アクリル系変性塩素化ポリオレフィンエマルジョンの製造法。

【請求項2】 塩素化ポリオレフィン類（A）、（メタ）アクリル系モノマー類（B）及び（メタ）アクリル系オリゴマー類（C）を分散剤として有機天然高分子化合物又はその誘導体、水溶性合成有機高分子化合物又はその誘導体、難水溶性微粉末状無機化合物又はそれらの混合物、無機高分子化合物又は金属、金属酸化物の粉末の一種又は二種以上を併用使用して水媒体中で懸濁重合せしめることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物エマルジョンの製造法。

【請求項3】 塩素化ポリオレフィン類（A）、（メタ）アクリル系モノマー類（B）及び（メタ）アクリル系オリゴマー類（C）の水性懸濁重合において、分散剤と併用して又は独立して非イオン界面活性剤又はアニオン界面活性剤の一種又は二種以上又はHLBの異なる二種以上のアニオン又は非イオン界面活性剤を使用するか又はホモジナイザーを使用して機械的に懸濁重合せしめる請求項1又は2記載の樹脂組成物エマルジョンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリオレフィン樹脂例えばポリプロピレンホモポリマー、エチレンプロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体などのコーティングに使用される樹脂組成物に関し、ポリオレフィン系樹脂の成型又はフィルムに対し、プライマーとして又はワンコート仕上げで塗布し、塗料、インキ又は接着剤として密着性、耐候性、塗膜外観、耐溶剤性の良好な塗膜を与えるプラスチック用樹脂組成物エマルジョンの製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来塩素化ポリオレフィンの（メタ）アクリル変性に関しては有機溶剤を使用して溶液中で変性を行う方法がある（特開昭62-95372号、特開昭62-250087号）。更に本出願人は既に塩素化ポリオレフィンを有機溶剤中で（メタ）アクリル変性した後、水中で中和、エマルジョン化した技術を開発した。（特開平1-256556号）

【0003】 また一方高塩素化ポリオレフィンに関しては60～70重量%まで塩素化された高塩素化ポリオレフィンを（メタ）アクリルモノマーに溶解した後、分散剤水

溶液を加え、懸濁重合が行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記特開昭62-95372号や特開昭62-250087号の発明は(1)（メタ）アクリルモノマーの重合時に発熱を制御する必要があった。また(2) トルエン、キシレン等の有機溶剤はスプレー塗装などに用いる際にはかかる有機溶剤が人体に蓄積するなどして作業安全上好ましくない。更に(3) かかる有機溶剤蒸気は大気公害上大いに問題がある。など多くの改善すべき点が存在していた。更にまた本出願人の特開平1-256556号は同様に少量の有機溶剤を含有するが故に完全に脱公害化条件を満たすとは言い難い。

【0005】 更に特開昭56-161416号発明においては高塩素化物を対象としているので、（メタ）アクリルモノマーとの親和性はよいが高塩素化物を塗料として使用する際に脱塩酸を生じ周囲の金属部分を錆びさせるおそれがある。また塗布物が廃棄される際、大気環境上の問題がある。

【0006】 本発明は上記従来の接着剤樹脂組成物の種々な問題点を解決して、(イ) 無溶剤、脱公害化に沿った安定な変性塩素化ポリオレフィン系樹脂組成物の水性エマルジョンを合成すること及び、(ロ) ポリプロピレン基材に対して良好な付着性を有し、かつ(ハ) 塗膜の耐候性の良好な変性ポリオレフィン系樹脂組成物エマルジョンの製造法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は前記の問題点を解決して本発明の目的を達成するために鋭意研究した結果、本発明を完成するに至ったもので本発明は塩素含有量が5～70重量%の範囲に塩素化された塩素化ポリオレフィン類（A）及び（A）を溶解することが可能な（メタ）アクリル系モノマー類（B）の一種又は二種以上の混合物及び（メタ）アクリル系オリゴマー類（C）からなる溶液とを、触媒及び連鎖移動剤の存在下又は不存在下で水媒体中で重合せしめることを特徴とする樹脂組成物エマルジョンの製造法に関するものである。

【0008】 即ち本発明は（メタ）アクリル系モノマー類（B）中に塩素化ポリオレフィン類（A）及び（メタ）アクリルオリゴマー類（C）を溶解せしめ、水媒体中に均一に分散せしめてから懸濁重合せしめることによって良好な水性エマルジョンが得られると同時にポリオレフィン系樹脂に対して優秀な密着性、耐候性等の各種の優秀な物性を示すことが判明した。

【0009】 低塩素化ポリオレフィン固形物はその極性がメチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリルモノマーから構成される（メタ）アクリルポリマーの極性に比して著しく低く、塩素化ポリオレフィンを（メタ）アクリルモノマー中に溶解した後、水媒体中でエマルジョン重合又は懸濁重合させようとしても両ポリマー成分同志が反発し合うため安定した又は均一なエマルジョン

10

20

30

40

50

は得難いのである。

【0010】しかしながらそれら反発し合う両成分を相溶化せしめながら懸濁重合させると重合反応開始から反応終了まで微粒子同志が癒着することなくスムーズに反応させることができる。

【0011】相溶化せしめる方法としては(1)グラフト重合を行い非相溶成分同志を安定化させる。(2)相溶化剤を添加して系内を安定化させる。等の方法があるが本発明は上記(1)、(2)を同時に実現させる方法を使用することにより相溶化を達成しようとした。即ち、(メタ) 10 アクリルポリマーにもまた低塩素化ポリオレフィンにも相溶しやすい(メタ)アクリル系オリゴマーを選択し、塩素化ポリオレフィン類(A)、(メタ)アクリルモノマー類(B)とを共重合させるとグラフト重合体の側鎖成分にはオリゴマーが導入され、この部分が塩素化ポリオレフィンと相溶しやすくなるのである。

【0012】本発明に用いられる塩素化ポリオレフィン類(A)としては塗膜物性として密着性を付与するための成分であり、塩素含有率は5~70重量%であり、好ましくは10~60重量%の範囲、更に好適には20~50重量% 20 である。塩素含有率が5重量%より低すぎると低温下での溶液安定性が悪く、塗膜外観も低下する。塩素化ポリオレフィンの原料としては結晶性塩素化ポリプロピレン、非結晶性塩素化ポリプロピレン、ポリブテン、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などである。又、これらにカルボキシ基や水酸基又は酸無水物基などを導入した変性ポリオレフィン樹脂も使用できる。ポリオレフィンの塩素化は通常の反応方法で容易である。例えば、 30 ポリプロピレンを四塩化炭素のようなクロロハイドロカーボン中に溶解し、触媒を添加するか又は添加することなく、又は、紫外線の照射下、加圧又は常圧下で、常温~130℃の温度範囲で塩素ガスを導入することにより行われる。

【0013】更に、塩素化ポリオレフィン類(A)には、塩素化ポリオレフィンを無水マレイン酸で変性して、改質した変性塩素化ポリオレフィンも含まれる。この変性は既知の方法で行われる。例えば、前記したように塩素化したポリオレフィン類を溶媒置換して、例えば 40 芳香族炭化水素、特に、トルエン溶液とし、70~120℃の温度範囲で無水マレイン酸を仕込み、触媒の存在下又は不存在下で、更に、第三成分共存下、又は不共存下で反応せしめるものである。この無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィン類を用いて、本発明を実施すると、密着性及び耐溶剤性が更に良くなることが判明した。

【0014】また、本発明に使用される(メタ)アクリル系モノマー類(B)としては塩素化ポリオレフィン類(A)や(メタ)アクリル系オリゴマー類(C)を溶解しやすいたものが優先的に選択される。例えば、メチル 50

(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ノルマルブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート類、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシ基又は酸無水物基含有単官能モノマー類、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、アクリルアミドなどの官能基を有する単官能(メタ)アクリレート類、スチレン、クロロメチルスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類等の中から選ばれた一種又は二種以上のモノマーを単独又は混合して使用される。

【0015】更に、本発明に使用される(メタ)アクリル系オリゴマー類(C)は、代表的な特徴として分子内に一定の繰返し単位を持ち、分子内に二重結合を少なくとも一つ又は二つ以上有する物をいう。又、この中には当然、マクロマー又はマクロモノマーと称されるべきものが含まれるが、普通、マクロマー又はマクロモノマー(以下マクロモノマー等と称する)は分子の末端に二重結合を有する物をさすが、分子両末端に水酸基又はカルボキシ基等の官能基を有する物も含まれる。これらマクロモノマー等は分子量が数百から1万迄の範囲に有り、用いられるマクロモノマーの種類、分子量により得られる共重合体の塗膜物性やエマルジョンの安定性が異なる。

【0016】上記の(メタ)アクリル系オリゴマー類(C)としては例えば、マクロモノマー等以外に、カプロラクトン変性(メタ)アクリレート系オリゴマー、末端水酸基含有(メタ)アクリレートオリゴマー、オリゴエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中には水酸基又はカルボキシ基又は酸無水物基又はアミノ基等の官能基を含有する物も含まれる。

【0017】本発明の塩素化ポリオレフィン類(A)、(メタ)アクリル系モノマー類(B)及び(メタ)アクリルオリゴマー類(C)の共重合は懸濁重合により行われる。その際用いられる分散剤としては、ゼラチン、トラガントゴム、澱粉、メチル纖維素、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロースなどの天然高分子又はその誘導体とポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、ビニルアルコール共重合体類、ポリアクリル酸塩等の水溶性有機高分子化合物や硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、燐酸カルシウム等の難水溶性微粉末状無機化合物又は混合物類及びタルク、ベントナイ

ト、珪酸、珪藻土、粘土等の無機高分子並びに金属、金属酸化物粉末が用いられる。これら分散剤はこれらの中から一種又は二種以上を併用して用いると分散効果が大きい。これら分散剤は、本発明者等の研究によるとモノマー溶液の液滴と液滴とが衝突する際、その間に水中に分散している分散剤に液滴が衝突して他の液滴との衝突を防止し、液滴の合一を防ぐ効果を発揮するのである。

【0018】又、上記の懸濁重合に入る前には上記の分散剤を用いて液滴を均一に、かつ、微粒子にしておく必要が有るが、この際乳化剤を併用し又はホモジナイザーを使用するとより目的を達成しやすくなる。乳化剤を併用する理由としては、分散剤が液滴の癒着を防止する効果を奏するのに対し、乳化剤は表面張力低下能が大きく、強い浸透力を有するため、油滴（液滴）を更に小さくさせる機能を有することが判明した。

【0019】用いられる乳化剤、界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の芳香族系、ポリオキシエチレンアルキルエーテルなどの高級アルコール系及びポリオキシエチレン脂肪酸エステル等の脂肪酸誘導体系で代表される非イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキル（又はアルキルフェニル）エーテルの硫酸エステル塩、ジアルキルスルホ琥珀酸エステルナトリウム塩、高級アルコール硫酸エステルソーダなどのアニオン界面活性剤が挙げられ、これらの中から一種又は二種以上の界面活性剤を併用しても良い。むしろHLBの異なる二種以上のアニオン／非イオン両界面活性剤併用で用いる方が良好な結果を与える場合が多い。重合時に使用される重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシドのような過酸化物系や、アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾビス系が主として使用される。

【0020】更に、重合度をコントロールする為に、連鎖移動調節剤を用いると重合度を大幅に低下させ、しかも鎖長を均一にさせる効果を奏する。連鎖移動調節剤としては、メルカプタン又はジスルフィド類が用いられる。メルカプタン類としては、n-ドデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-デシルメルカプタン、t-デシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタン、t-ヘキサデシルメルカプタン、3-エトキシプロパンチオールなどが挙げられ、ジスルフィド類としては、ビス-2-アミノジフェニルジスルフィド、ビス-2-ジベンゾチアゾイルジスルフィド、ジイソプロピルザントゲンジスルフィドなどが挙げられる。

【0021】重合の方法としては、重合開始剤を溶解せしめた塩素化ポリオレフィン類（A）、（メタ）アクリル系モノマー類（B）及び（メタ）アクリル系オリゴマー類（C）からなる溶液と分散剤及び乳化剤を溶解せしめた水溶液をホモジナイズしたエマルジョン（以下ブレエマルジョンと称する）を、予め脱イオン水を仕込んだ反応缶中に適下しつつ、窒素雰囲気下で撹拌重合せしめる

のである。

【0022】

【実施例】

【実施例1】 2-エチルヘキシルメタクリレート465g、マクロモノマーAW-6S（東亜合成化学工業株式会社製：50%トルエン溶液）220gと塩素化ポリプロピレン（東洋化成工業株式会社製：ハードレン 14-LLBP：塩素含有率27%）200gとを2リットルの撹拌器付の4ツロフラスコに入れ、80℃で均一になるまで溶解した後、含有するトルエンを除去する為、ト字管及びコンデンサーを取り付け、系内を水流アスピレーターで減圧にしてトルエンを全て留去し、室温になるまで冷却してメタクリル酸17gを仕込み、更に、ナイパーBO（日本油脂株式会社製：ベンジルパーオキシドペースト）11g及びt-ドデシルメルカプタン0.7gを加え、均一な溶液（イ）を得た。又、脱イオン水1300gにクラレポパール217ZZ（株式会社クラレ製：ポリビニルアルコール）54g、日曹HPC-SL（日本曹達株式会社製：ヒドロキシプロピルセルロース）8g、ネオコールP（第一工業製薬株式会社製：アニオン界面活性剤）15g及びノイゲンEA-190D（第一工業製薬株式会社製：ノニオン界面活性剤）33gを添加し、均一かつ透明な水溶液（ロ）を得た。5リットルのポリエチレン製ポリカップに溶液（イ）及び（ロ）を入れ、ホモジナイザー（特殊機化工業株式会社製：HV-SL）で2000rpmで30分間均一分散せしめた後、#400 SUS製金網で濾過し、ブレエマルジョンとした。適下漏斗を備えた2リットル4ツロフラスコに脱イオン水200gを仕込み、系内を充分窒素置換をした後、オイルバスにより系内の温度を63℃に昇温し、撹拌しつつ適下漏斗中のブレエマルジョンを均等に3時間かけて適下、反応し、更に7時間63℃で熟成した。得られたエマルジョンを#400金網で濾過した。このエマルジョンは不揮発分が37.5重量%であり、エマルジョン粘度は2.2ポイズである。

【0023】

【比較例】

【比較例1】 実施例1と全く同じ操作をして均一な溶液（イ）を得た。又、脱イオン水1300gに、ネオコールP（第一工業製薬株式会社製：アニオン界面活性剤）15g及びノイゲンEA-190D（第一工業製薬株式会社製：ノニオン界面活性剤）33g及び過硫酸ナトリウム5.5gを添加し、均一かつ透明な水溶液（ハ）を得た。適下漏斗を備えた2リットル4ツロフラスコに水溶液（ハ）を仕込み、系内を充分窒素置換をした後、オイルバスにより系内の温度を63℃に昇温し、撹拌しつつ適下漏斗中の溶液（イ）を均等に3時間かけて適下、反応せしめ、更に7時間63℃で熟成した後、#400金網で濾過し、エマルジョンを得た。

【0024】

【実施例】

【実施例2～10】 実施例1と全く同じ操作、条件で用いたモノマー（混合物）の種類、塩素化ポリオレフィンの種類及び仕込量のみを変更して、エマルジョンを得た。なお変更した組成物は表1にまとめた。又、これらエマルジョンの塗膜物性を表2に纏めた。

【0025】

【比較例】

* 【比較例2～10】 比較例1と全く同じ操作、条件で用いたモノマー（混合物）の種類、塩素化ポリオレフィンの種類及び仕込量のみを変更して、エマルジョンを得た。変更した組成は表1にまとめた。以上の実施例及び比較例の結果を全て、表1にまとめた。

【0026】

【表1】

実施例No	モノマー組成 (1)	CI-PO (2)		オリゴマー (3)		エマルジョン		
		種類	仕込量	種類	仕込量 (4)	外 観	室温安定性	固形分
実施例1	EH 100%	14-LLBP	200g	AWGS	110g	○	3ヶ月以上	37.5%
比較例1	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	—	—
実施例2	EH/IB=50/50	〃	〃	〃	〃	○	3ヶ月以上	38.0
比較例2	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	—	—
実施例3	EH/M=50/50	〃	〃	〃	〃	○	3ヶ月以上	37.7
比較例3	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	—	—
実施例4	EH 100	〃	100	〃	〃	○	3ヶ月以上	38.8
比較例4	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	—	—
実施例5	〃	13-LLBP	200	〃	〃	○	3ヶ月以上	37.8
比較例5	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	—	—
実施例6	〃	16-LP	〃	PM3	〃	○	3ヶ月以上	38.1
比較例6	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	—	—
実施例7	EH/St=50/50	〃	〃	〃	〃	○	3ヶ月以上	37.9
比較例7	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	—	—
実施例8	IB/M=20/80	〃	〃	AWGS	170	○	3ヶ月以上	38.5
比較例8	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	—	—
実施例9	〃	BS-40P	〃	〃	200	○	3ヶ月以上	43.8
比較例9	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	—	—
実施例10	〃	〃	〃	〃	〃	○	3ヶ月以上	38.2
比較例10	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	—	—

(1) EH: 2-エチルヘキシルメタクリレート

50 IB: イソブチルメタクリレート

M ; メチルメタクリレート

* いずれの場合もメタクリル酸17g を仕込んでいる。

St ; スチレン

*

(2) 13-LLPB ; 東洋化成工業株式会社製、塩素化ポリプロピレン

(塩素含有率 ; 27.0%)

16-LP ;

"

塩素化ポリプロピレン

(塩素含有率 ; 32.1%)

BS-40P ;

"

塩素化ポリプロピレン

(塩素含有率 ; 40.2%)

(3) FM-3 ; ダイセル化学工業株式会社

※(5) 相分離せず

製、ポリカプロラクトン編成2-HEMA

10 【0027】

(4) 固形換算値

※ 【表2】

実施例 No	① プライマー塗膜性能			② ワンコート塗膜性能			
	付着性 (1)	耐水性 (2)	耐ガソリン性 (3)	付着性 (1)	耐水性 (2)	耐ガソリン性 (3)	耐候性 (4)
実施例1	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○	○	○	○
実施例7	○	○	○	○	○	○	○
実施例8	○	○	○	○	○	○	○
実施例9	○	○	○	○	○	○	○
実施例10	○	○	○	○	○	○	○

① ポリプロピレン素材に対し、水で濃度調整したエマルジョンを、エアスプレーで塗布量が $3 \pm 1 \text{ g/m}^2$ になる様に吹き付け、 100°C 1時間焼付けた後、そのプライマー層の上から、トップコートとして、関西ペイント株式会社製ウレタン塗料PG80を100重量部に対し、レタンPGプラスチック用硬化剤(同社製)を25部配合し、シンナーで濃度調整したものを 50 g/m^2 になる様に吹き付け、更に、 100°C で1時間焼付けた。同塗装品は室温で1週間保存したものについて、試験に供した。

② 本発明のエマルジョンを100重量部に対し、日本触媒株式会社製エマルジョン-アクリセットEMN-210Eを50重量部配合したものに対し、水で濃度調整し、エ

40 アスプレーで塗布量が $50 \pm 5 \text{ g/m}^2$ になる様に吹付け、 100°C 1時間焼付け、1週間室温で保存したものを試験に用いた。

(試験方法)

(1) 付着性 JIS K5400 Xカットテープ法に準じた。素材は株式会社ニッコー製ポリプロピレン(ナチュラル)を用いた。

(2) 耐水性 30°C の温水に塗装したPP板を24時間浸漬し、塗膜の状態を調べ、その程度から判定した。

(3) 耐ガソリン性 脱脂綿に出光レギュラーガソリンをしみ込ませ、塗膜表面を30回ラビングし、塗膜の状態を調べた。

(4) 耐候性 45度の仰角を有するアクリル板(白)表面上に試料エマルジョンを塗布し乾燥した後、1年間南向きに屋外曝露した。その後の着色程度、光沢から判定した。

【0028】

【発明の効果】本発明の効果を纏めると次の通りである。本発明によって製造されたプラスチック用樹脂組成物エマルジョンは、

【0029】有機溶剤公害に対して何等悪影響を及ぼさない安定な変性塩素化ポリオレフィン系エマルジョンが得られた。

【0030】ポリプロピレン基材等の合成樹脂に対して

プライマーとしても又ワンコート仕上げに対しても良好な付着性を示す。

【0031】水性エマルジョンとして室温で3ヶ月以上の保存安定性がある。

【0032】ポリオレフィン系の成型物やフィルムに塗装又は被覆し、室温から160℃の温度範囲で乾燥することによって、無公害のワンコート仕上げ、塗膜又はプライマー塗膜が得られる。

【0033】上記によって得られた塗膜は優れた密着性、耐溶剤性及び耐候性などの優れた各種物性が得られた。

【手続補正書】

【提出日】平成4年4月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリオレフィン樹脂例えばポリプロピレンホモポリマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体などのコーティングに使用される樹脂組成物に関し、ポリオレフィン系樹脂の成型又はフィルムに対し、プライマーとして又はワンコート仕上げで塗布し、塗料、インキ又は接着剤として密着性、耐候性、塗膜外観、耐溶剤性の良好な塗膜を与えるプラスチック用樹脂組成物エマルジョンの製造法に関するものである。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】更に、本発明に使用される(メタ)アクリル系オリゴマー類(C)は、代表的な特徴として分子内に一定の繰返し単位を持ち、分子内に二重結合を少なくとも一つ又は二つ以上有する物をいう。又、この中には当然、マクロマー又はマクロモノマーと称されるべきものが含まれるが、普通、マクロマー又はマクロモノマー(以下マクロモノマー等と称する)は分子の末端に二重結合を有する物をさすが、分子両末端に水酸基又はカルボキシル基等の官能基を有する物も含まれる。これらマクロモノマー等は分子量が数百から1万迄の範囲に有り、用いられるマクロモノマー等の種類、分子量により得られる共重合体の塗膜物性やエマルジョンの安定性が異なる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】追加

【補正内容】

【0017】本発明の塩素化ポリオレフィン類(A)、(メタ)アクリル系モノマー類(B)及び(メタ)アクリルオリゴマー類(C)の共重合は懸濁重合により行われる。その際用いられる分散剤としては、ゼラチン、トラガントゴム、澱粉、メチル纖維素、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロースなどの天然高分子化合物又はその誘導体とポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、ビニルアルコール共重合体類、ポリアクリル酸塩等の水溶性有機高分子化合物や硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、磷酸カルシウム等の難水溶性微粉末状無機化合物又は混合物類及びタルク、ベントナイト、珪酸、珪藻土、粘土等の無機高分子物質並びに金属、金属酸化物粉末が用いられる。これら分散剤はこれらの中から一種又は二種以上を併用して用いると分散効果が大きい。これら分散剤は、本発明者等の研究によるとモノマー溶液の液滴と液滴とが衝突する際、その間に水中に分散している分散剤に液滴が衝突して他の液滴との衝突を防止し、液滴の合一を防ぐ効果を発揮するのである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】更に、重合度をコントロールする為に、連鎖移動調節剤を用いると重合度を大幅に低下させ、しかも鎖長を均一にさせる効果を奏する。連鎖移動調節剤としては、メルカプタン又はジスルフィド類が用いられる。メルカプタン類としては、n-ドデシルメルカプタ

ン、n-テトラデシルメルカブタン、n-デシルメルカブタン、t-デシルメルカブタン、t-テトラデシルメルカブタン、t-ヘキサデシルメルカブタン、3-エトキシプロパンチオールなどが挙げられ、ジスルフィド類としては、ビス-2-アミノジフェニルジスフィド、ビス-2-ジベンゾチアゾイルジスフィド、ジイソプロピルザントゲンジスルフィドなどが挙げられる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】重合の方法としては、重合開始剤を溶解せしめた塩素化ポリオレフィン類(A)、(メタ)アクリル系モノマー類(B)及び(メタ)アクリル系オリゴマー類(C)からなる溶液と分散剤及び乳化剤とを溶解せしめた水溶液をホモジナイズしたエマルション(以下ブレエマルションと称する)を、予め脱イオン水を仕込んだ反応缶中に滴下しつつ、窒素雰囲気中で攪拌重合せしめるのである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】

【実施例】

【実施例1】 2-エチルヘキシルメタクリレート465g、マクロモノマーAW-6S(東亜合成化学工業株式会社製、50%トルエン溶液)220gと塩素化ポリプロピレン(東洋化成工業株式会社製、ハードレン 14-LWD、塩素含有率27%)200gとを2リットルの攪拌器付の4ツ口フラスコに入れ、80℃で均一になるまで溶解した後、含有するトルエンを除去する為、ト字管及びコンデンサーを取り付け、系内を水流アスピレーターで減圧にしてトルエンを全て留去し、室温になるまで冷却してメタクリル酸17gを仕込み、更に、ナイパーBO(日本油脂株式会社製、ベンジルパーオキシドペースト)11g及びt-ドデシルメルカブタン0.7gを加え、均一な溶液(イ)を得た。又、脱イオン水1300gにクラレポパール217EE(株式会社クラレ製、ポリビニルアルコール)54g、日曹HPC-SL(日本曹達株式会社製、ヒドロキシプロピルセルロース)8g、ネオコールP(第一工業製薬株式会社製、アニオン界面活性剤)15g及びノイゲンEA-190D(第一工業製薬株式会社製、ノニオン界面活性剤)33gを添加し、均一かつ透明な水溶液(ロ)を得た。5リットルのポリエチレン製ポリカップに溶液(イ)及び(ロ)を入れ、ホモジナイザー(特殊機化工業株式会社製、HV-SL)で2000rpmで30分間均一に分

散せしめた後、#400 SUS製金網で濾過し、ブレエマルションとした。滴下漏斗を備えた2リットル4ツ口フラスコに脱イオン水200gを仕込み、系内を充分窒素置換をした後、オイルバスにより系内の温度を63℃に昇温し、攪拌しつつ滴下漏斗中のブレエマルションを均等に3時間かけて滴下、反応し、更に7時間63℃で熟成した。得られたエマルションを#400金網で濾過した。このエマルションは不揮発分が37.5重量%であり、25℃におけるエマルション粘度は2.2ポイズである。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】

【比較例】

【比較例1】 実施例1と全く同じ操作をして均一な溶液(イ)を得た。又、脱イオン水1300gに、ネオコールP(第一工業製薬株式会社製、アニオン界面活性剤)15g及びノイゲンEA-190D(第一工業製薬株式会社製、ノニオン界面活性剤)33g及び過硫酸ナトリウム5.5gを添加し、均一かつ透明な水溶液(ハ)を得た。滴下漏斗を備えた2リットル4ツ口フラスコに水溶液(ハ)を仕込み、系内を充分窒素置換をした後、オイルバスにより系内の温度を63℃に昇温し、攪拌しつつ滴下漏斗中の溶液(イ)を均等に3時間かけて滴下、反応せしめ、更に7時間63℃で熟成した後、#400金網で濾過し、エマルションを得た。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】

【実施例】

【実施例2~10】 実施例1と全く同じ操作、条件で用いたモノマー(混合物)の種類、塩素化ポリオレフィンの種類及び仕込量のみを変更して、エマルションを得た。なお変更した組成物は表1に纏めた。又、これらエマルションの塗膜物性を表2に纏めた。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

【比較例】

【比較例2~10】 比較例1と全く同じ操作、条件で用いたモノマー(混合物)の種類、塩素化ポリオレフィ

ンの種類及び仕込量のみを変更して、エマルションを得た。変更した組成物は表1に纏めた。以上の実施例及び比較例の結果を全て、表1に纏めた。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

*【0026】

【表1】(1)EH;2-エチルヘキシルメタクリレート

IB;イソブチルメタクリレート

M;メチルメタクリレート

St;スチレン

いずれの場合もメタクリル酸17gを仕込んでいる。

*

(2)14-LWD;東洋化成工業株式会社製;塩素化ポリプロピレン

(塩素含有率;27.0%)

16-LP; "

塩素化ポリプロピレン

(塩素含有率;32.1%)

BS-40P; "

塩素化ポリプロピレン

(塩素含有率;40.2%)

(3)ブラクセルFM-3(塩素化ポリオレフィン)

;ダイセル化学工業株式会社製、ポリカプロラクトン変性2-HEMA

(4)固形換算値

○ 相分離せず

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】

【表2】

実施例 No	① プライマー塗膜性能			② ワンコート塗膜性能			
	付着性	耐水性	耐ガソリン性	付着性	耐水性	耐ガソリン性	耐候性
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(4)
実施例 1	○	○	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○	○	○
実施例 7	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○	○	○	○
実施例 9	○	○	○	○	○	○	○
実施例 10	○	○	○	○	○	○	○

① ポリプロピレン素材に対し、水で濃度調整したエマルジョンを、エアスプレーで塗布量が $3 \pm 1 \text{ g/m}^2$ になる様に吹付け、 100°C で1時間焼付けた後、そのプライマー層の上から、トップコートとして、関西ペイント株式会社性ウレタン塗料PG80を100重量部に対し、レタンPGプラスチック用硬化剤（同社製）を25部配合し、シンナーで濃度調整したものを 50 g/m^2 になる様に吹付け、更に、 100°C で1時間焼付けた。同塗装品は室温で1週間保存したものについて、試験に供した。

② 本発明のエマルジョンを100重量部に対し、日本触媒株式会社製エマルジョン-アクリセットEMN-210Eを50重量部配合したものに対し、水で濃度調整し、エアスプレーで塗布量が $50 \pm 5 \text{ g/m}^2$ になる様に吹付け、 100°C で1時間焼付け、1週間室温で保存したものを試験に用いた。

（試験方法）

（1）付着性 JIS K5400 Xカットテープ法に準じた。素材は株式会社ニッコー製ポリプロピレン（ナチュラル）を用いた。

(2) 耐水性 30℃の温水に塗装したPP板を24時間浸漬し、塗膜の状態を調べ、その程度から判定した。

(3) 対ガソリン性 脱脂綿に出光レギュラーガソリンをしみ込ませ、塗膜表面を30回ラビングし、塗膜の状態を調べた。

*

* (4) 耐候性 45度の仰角を有するアクリル板(白)表面上に試料エマルジョンを塗布し乾燥した後、1年間南向きに屋外曝露した。その後の着色程度、光沢から判定した。

【手続補正書】

【提出日】平成4年5月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】

【表1】

実施例No 比較例No	モノマー組成 (1)	C I - P O (2)		オリゴマー (3)		エマルジョン		
		種類	仕込量	種類	仕込量 (4)	外 観	室温安定性	固形分
実施例 1	EH 100%	14-LLBP	200g	AW6S	110g	○	3ヶ月以上	37.5%
比較例 1	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	-	-
実施例 2	EH/IB=50/50	〃	〃	〃	〃	○	3ヶ月以上	38.0
比較例 2	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	-	-
実施例 3	EH/M=50/50	〃	〃	〃	〃	○	3ヶ月以上	37.7
比較例 3	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	-	-
実施例 4	EH 100	〃	100	〃	〃	○	3ヶ月以上	38.8
比較例 4	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	-	-
実施例 5	〃	13-LLBP	200	〃	〃	○	3ヶ月以上	37.8
比較例 5	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	-	-
実施例 6	〃	16-LP	〃	FM3	〃	○	3ヶ月以上	38.1
比較例 6	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	-	-
実施例 7	EH/St=50/50	〃	〃	〃	〃	○	3ヶ月以上	37.9
比較例 7	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	-	-
実施例 8	IB/M=20/80	〃	〃	AW6S	170	○	3ヶ月以上	38.5
比較例 8	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	-	-
実施例 9	〃	BS-40P	〃	〃	200	○	3ヶ月以上	49.8
比較例 9	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	-	-
実施例 10	〃	〃	〃	〃	〃	○	3ヶ月以上	38.2
比較例 10	〃	〃	〃	〃	〃	相分離	-	-

(1) EH; 2-エチルヘキシルメタクリレート

IB; イソブチルメタクリレート

M; メチルメタクリレート

St; スチレン

いずれの場合もメタクリル酸 17 g を仕込んでいる。

(2) 14-LWD; 東洋化成工業株式会社製; 塩素化ポリプロピレン

(塩素含有率; 27.0%)

16-LP; 〃

塩素化ポリプロピレン

(塩素含有率; 32.1%)

BS-40P; 〃

塩素化ポリプロピレン

(塩素含有率; 40.2%)

(3) ブラクセルFM-3 (塩素化ポリオレフィン)
; ダイセル化学工業株式会社製、ポリカプロラクトン変
性2-HEMA

(4) 固形換算値
○ 相分離せず

フロントページの続き

(72)発明者 織田 亮三
兵庫県高砂市曾根町2900番 東洋化成工業
株式会社化成成品研究所内